

L6 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2007 JPO on STN  
AN 1986-020798 JAPIO  
TI THERMAL RECORDING PAPER  
IN TAKEMURA HIDEKI; YOSHIOKA YASUAKI  
PA DAINIPPON PRINTING CO LTD  
PI JP 61020798 A 19860129 Showa  
AI JP 1984-141719 (JP59141719 Showa) 19840709  
PRAI JP 1984-141719 19840709  
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1986  
IC ICM B41M005-18  
AB PURPOSE: To raise the chemical resistance, solvent resistance and water resistance of thermal recording papers without use of any filler by providing an organic solvent shield layer composed of a hydrophilic resin containing an inorganic metal salt and a protective layer composed of a hydrophobic resin on the thermal recording layer of a thermal recording paper.  
CONSTITUTION: An organic solvent shield layer and a hydrophobic resin layer are orderly formed on a thermal recording layer formed of a usual heat-sensitive color-forming agent and a binder on a supporter. The organic solvent shield layer is formed by coating a mixture of 100pts.weight an inorganic metal salt (e.g., of alkali metals, typical metals, etc.) and 5&sim;30pts.weight a solution of aqueous resin emulsion (e.g., of water-soluble resins such as polyvinyl alcohol, methoxy cellulose, etc., or of starch, gelatin, etc.) in a solvent (e.g., water, alcohols, etc.), together with a hardener preferably, on the recording layer and then drying it. The hydrophobic layer is formed of a resin (e.g., acrylic, polyester, or phenolic resins, etc.).  
COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

=>

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-20798

⑬ Int.Cl.  
B 41 M 5/18識別記号  
厅内整理番号  
7447-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録紙

⑯ 特願 昭59-141719  
⑰ 出願 昭59(1984)7月9日

⑱ 発明者 竹村秀記 小金井市本町1-8-6

⑲ 発明者 吉岡康明 野田市野田409-1

⑳ 出願人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目12番地

㉑ 代理人 弁理士 須賀 総夫

明 本田 香織

## 1. 発明の名称

感熱記録紙

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体に塗布した感熱発色剤を含有する感熱記録層の上に、溶解された無機金属塩を含有する親水性樹脂からなる有機溶剤遮蔽層および疎水性樹脂からなる保護層を設けてなることを特徴とする感熱記録紙。

(2) 親水性樹脂として水溶性の樹脂または水不溶性の樹脂の水性エマルジョンを用いる特許請求の範囲第1項の感熱記録紙。

## 3. 発明の詳細な説明

発明の目的

## 【産業上の利用分野】

本発明は、サーマルヘッドにより記録する感熱記録紙の改良に関するものである。

本発明の感熱記録紙は、表面保護層を有し、ファクシミリ用紙や鉄道乗車券とくに定期券などの印字にひろく用いられる。

## 【従来の技術】

感熱記録方式は、無騒音で無臭の上、エネルギー消費が少なく、記録装置が簡単であるため広く普及している。

従来の感熱記録紙は、いわゆるロイコ方式により、紙などの支持体上に、バインダーとして熱可塑性樹脂を用い、ロイコ染料と顔色剤とから感熱層を形成したものが多い。また、定着可能な感熱記録紙としてジアゾニウム塩とカップリング剤を使用したものが多く報告されている。

しかし、バインダーとしては、一般に水溶性のものが広く用いられているため、汗、雨水など水

分により印字表面が膨潤し、にじみやすいという問題がある。

耐水性を増す手段として、感熱記録層中に体质顔料等の充填剤を多く添加することが考えられるが、その結果、感熱記録表面がマット化し、サーマルヘッドへのマッチング性が低下する。

これを平滑にするためには、多段カレンダーブレス加工などを必要とする。このカレンダーブレス加工は、紙の平滑化には適しているが、プラスチックフィルムまたはシートに対しては効果的ではない。

また、体质顔料は多量に充填すると感熱記録層の空隙率が高くなり、有機溶剤が接触したとき浸透しやすく、発色が起ることも考えられる。またこのような観点から疎水性保護層を形成するうえでも、体质顔料の多量の充填は好ましくない。

体质顔料を添加する別の目的は、加熱硬化剤と併用して耐熱性を向上させることである。しかし、加熱硬化剤の使用はバインダーの加熱時の流动性を損うことになり、熱的発色感度の低下を招く。

水分は、疎水性樹脂塗膜により遮断され、透過した水蒸気も溶解された無機金属塩の保水効果により親水性樹脂塗膜中に保持されるから、感熱記録層まで侵入する事がない。

#### 【実施態様】

支持体の材料としては、コート紙やアート紙のような表面処理を施してある紙が好ましく、プラスチックフィルムを用いる場合は、比較的耐熱性のあるポリエステルやポリアセテートフィルムなどからえらぶとよい。

感熱記録層のバインダーとしては、ガラス転移点70～150℃の、常用の熱可塑性樹脂を使用する。

感熱記録層の発色剤も、常用のものを用いればよい。最も代表的なのは、ジアゾニウム塩系化合物である。ジアゾニウム塩と組み合わせるカップリング剤も、既知の多数の化合物の中から任意にえらぶことができる。感熱発色剤としては、ジアゾ系のほかにロイコ染料も使用できる。このグループに属するものは、フルオラン系染料の

く。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、体质顔料を用いることなく、耐薬品性、耐溶剤性および耐水性の向上した感熱記録紙を提供することにある。

#### 【発明の構成】

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明の感熱記録紙は、支持体に塗布した感熱発色剤を含有する感熱記録層の上に、溶解された無機金属塩を含有する親水性樹脂からなる有機溶剤遮蔽層および疎水性樹脂からなる保護層を設けてなることを特徴とする。

#### 【作用】

感熱記録層の上に無機金属塩を含有する親水性樹脂からなる層を設けることにより、樹脂固有の均一性平滑性を損なわず表面マット化を防ぎ、サーマルヘッドへのマッチング性を確保する。親水性樹脂に含有される無機金属塩は有機溶剤に不溶であり、親水性樹脂の層のミクロな孔を通じての溶剤浸透が妨げられ、耐溶剤性が向上する。

ロイコ体ベースのもの、フルオラン系染料、およびある種のラクトン化合物である。

上記のロイコ系の染料の具体例およびそれとともに用いる有機酸、フェノール物質などについては、特開昭55-87596号に詳細な開示がある。

有機溶剤遮蔽層を形成する親水性樹脂としては、ポリビニルアルコール、メトキシセロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアシドおよびポリアクリル酸等の水溶性樹脂、デンプンおよびゼラチン、またはポリスチレン、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体およびポリブチルメタクリレート等の樹脂の水性エマルジョンを用いる。

添加する溶解された無機金属塩の代表的な例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、スズ、鉛等の典型金属、銅、銀等のい

わゆる貴金属、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、ルテニウム等の第VII族金属、クロム、マンガン、亜鉛、チタンその他の遷移金属などの金属の陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、磷酸イオン、塩酸1水素イオン、塩酸2水素イオン、亜硫酸イオン、スルファミン酸イオン、塩素酸イオン、酢酸イオン、炭酸イオン等の陰イオンとからなる無機金属塩があげられる。

有機溶剤遮蔽層の形成に当っては、溶剤として、水、メタノール、エタノール、プロパンノールその他のアルコールまたはそれらの混合物中に、前記の親水性樹脂を、たとえば約5～30重量%の濃度に溶解し、任意の時点で、前記したような無機金属塩を樹脂100重量部あたり約5～30重量部の割合で添加して溶解し、必要に応じて任意の添加剤を添加して、有機溶剤遮蔽層形成用の樹脂液を調製する。この樹脂液の調製にさいしては、使用した無機金属塩が溶媒中に溶解するように溶剤および無機金属塩の組合せを選択すべきである。

型架橋剤、グリオキザール類、ホルムアルデヒド、ジアゾ基を分子内に含有し光照射によるジアゾの光分解を利用した光架橋剤、同様な重クロム酸塩等をあげることができる。このような硬化剤の使用割合は、使用する樹脂および硬化剤の官能基数にもよるが、水および／またはアルコール可溶性樹脂100重量部あたり約2～20重量部とするのが好ましい。このような硬化剤を使用し、有機溶剤遮蔽層の形成後、または記録時もしくは記録後に、熱または光等により有機溶剤遮蔽層を硬化させることによって、感熱記録媒体の耐溶剤性、耐水性、耐熱性および物理的化学的性能を、著しく向上させることができる。

親水性層を成形する樹脂として好適なものは、アクリル系、ポリエステル系、フェノール系、フッ素樹脂、ポリイミド、メチルメタクリレート、フッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、アクリロニトリル-スチレン共重合体などがある。

有機溶剤遮蔽層と保護層とは、どちらを先にし

このようにして調製した樹脂液を感熱記録媒体の感熱記録層に、直ちに、またはプライマー層を介して塗布し、乾燥して有機溶剤遮蔽層を形成するのであるが、樹脂液の塗布量は、乾燥時の有機溶剤遮蔽層の厚さが約1～3ミクロン程度となる量が好ましい。塗布は、従来公知の方法、たとえばロールコート、エアナイフコート、グラビアコート等により、容易に行なうことができる。なお塗布後の乾燥条件はとくに限定されないが、好ましい条件としては、たとえば、約40～60℃の温度と約10秒～10分間の時間である。

本発明者らは、有機溶剤遮蔽層についてさらに検討した結果、上記有機溶剤遮蔽層の形成にさいして、樹脂液中に、熱または光によって有機溶剤遮蔽層の樹脂を硬化または架橋させる硬化剤を包含させることにより、形成される有機溶剤遮蔽層の性能を更に向上去させ得ることを知った。

このような硬化剤として好ましいものは、たとえばイソシアネート系架橋剤、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等のキレートによるキレート

てもよいが、製造工程からいえばこの順序で、つまり有機溶剤遮蔽層を設けたのちに保護層を設ける方が有利である。保護層である疎水性の樹脂層を形成するときに用いる有機溶剤を任意に選択できるからである。

なお、耐熱性、サーマルヘッドのマッチング性および耐摩耗性の向上を意図して、さらに、適当な材料をえらんで表面層を設けてもよい。

#### 【実施例1】

支持体として四六55Kgの上質紙（三陽国策パルプ製）を用い、その上に下記の組成の感熱記録材料をロッドコート法により塗布した。（「部」はいずれも重量部）

PVA (日本合成化学「KH-17」)	10部
ロイコ染料 (新日曹化工「PSD 150」)	5部
ビスフェノールA	10部
シリカ	20部
水	90部

(乾燥後の塗膜3μ)

この感熱記録層の上に、下記1)～3)の層を、

いずれもロールコート法により塗布した。

- 1) ピニルトルエン-ブタジエン樹脂(グッドイヤー「プライオライトVT」) 10部  
エチルシクロヘキサン 40部  
(乾燥後の膜厚は1μ)
- 2) ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル共重合樹脂(日本合成化学「L-5407」)  
10部  
酸化マグネシウム 1部  
エタノール 90部  
(乾燥後の膜厚は2μ)
- 3) メタクリル酸エステル樹脂(ローム&ハース「バラロイドB-66」) 20部  
テフロンパウダー 1部  
ポリエチレンワックス(BASF「AF」) 1部  
トルエン 80部  
(乾燥時の膜厚は1μ)

このようにして調製した感熱記録紙に、アルコールおよびトルエンを滴下したが、発色しなかった。

た。また、48時間の水道水浸漬後も、印字の異常および膨潤を生じなかった。

感熱記録層を塗布しただけで1)~3)のいずれの保護塗膜も形成せず、記録紙は、前記溶剤の滴下により瞬時に発色した。

#### 【実施例2】

実施例1で用いたものと同様の紙を支持体とし、プライマー層として、つきの組成物

塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合樹脂(U.C.C.「VMCH」) 20部  
M E K 60部  
トルエン 20部

をロッドコート法により塗布した。(乾燥後の膜厚は2μ)

その上に、下記の組成ながらなる発色層をロールコート法により塗布した。

1. 4-ジメチルアミノベンゼンジアゾテトラフルロボーレート 1部  
2. 3-ジヒドロキシナフタレン 2部  
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール

共重合樹脂(U.C.C.「VAGH」) 6部  
M E K 25部  
エタノール 5部  
(乾燥後の膜厚は2μ)

さらに、塩基剤層

ジフェニルグアニジン 1部  
ビニルトルエン-ブタジエン共重合樹脂 1部  
シクロヘキサン 9部

をロールコート法により塗布した。(乾燥後の膜厚は2μ)

このようにして形成した感熱記録層の上に、下記の1)および2)の層を形成した。

- 1) ピニルアルコール-酢酸ビニル共重合樹脂(日本合成化学「L-5407」) 5部  
塩化ストロンチウム 1部  
エタノール 45部  
ロッドコート法により塗布(乾燥後の膜厚は2μ)
- 2) ポリメチルメタクリレート樹脂(平均分子

量約70万) 10部  
ポリエチレンワックス 0.5部  
テフロンパウダー 0.5部  
トルエン 90部

グラビアコート法により塗布(乾燥後の膜厚1μ)

このようにして調製した感熱記録紙は、耐水性にすぐれていた。可塑性の移行にも抵抗力を示し、また、消しゴムを24時間圧着する試験をしても、記録部の退色も消しゴムへの移行も、ほとんど生じなかった。

#### 発明の効果

本発明の感熱記録紙は、耐水性および耐溶剤性が高い。また、感熱記録層中に体质顔料を充填しないので、塗膜が平滑でサーマルヘッドへのマッチング性もよい。

保護層の形成手段として熱または光により硬化するものを選んで使用することができ、それによって耐熱性を向上させることもできる。

手続補正書(自発)

昭和59年8月3日

特許庁長官 志賀 學 殿



1. 事件の表示

昭和59年特許願第141719号

2. 発明の名称

感熱記録紙

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区市谷加賀町1-12

名称 (289) 大日本印刷株式会社

4. 代理人 〒104

住所 東京都中央区築地二丁目15番14号

安田不動産築地ビル ☎ (541) 3792

氏名 (7016) 弁理士 須賀 総夫



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書第11頁第9行の“酸化マグネシウム”を「塩  
化マグネシウム」と訂正する。

